

COPYRIGHT 1997 ACS

AN 1995:347410 CAPLUS

DN 122:293577

TI Water-based coatings containing acrylic fluoropolymers and siloxanes

IN Ando, Naotami

PA Kanegafuchi Chemical Ind, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

PI JP 06322313 A2 941122 Heisei

AI JP 93-110581 930512

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C09D143-04

ICS C09D127-12

CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)

AB Title coatings with good weatherability and storage-stable

film-forming properties comprise emulsion blends of (A)

emulsion-polymd. fluoroolefins and polymerizable vinyl monomers and

(B) emulsion -polymd. alkoxysilyl -substituted

vinyl monomers and polymerizable monomers. Thus, Et vinyl ether 35,

hydroxybutyl vinyl ether 2, CH<sub>2</sub>:CHO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH 7, and

chlorotrifluoroethylene 56 parts were emulsion-polymd. in the

presence of ammonium perfluorooctanate and ammonium persulfate, then

50 parts of the resulting emulsion was mixed with 50:20:25:5 Bu

methacrylate-Me methacrylate-Bu acrylate-gamma-

methacryloxypropyltrimethoxysilane copolymer emulsion to give title

compn. showing no change of appearance after 1-mo storage at

50.degree. and providing cured coating showing good water

resistance.

ST weathering resistance coating fluoropolymer siloxane; acrylic fluoropolymer blend siloxane coating; emulsion polymd acrylic monomer coating

IT Fluoropolymers

Siloxanes and Silicones, uses

RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(acrylic, coatings contg. emulsion-polymd. acrylic fluoropolymers and acrylic siloxanes)

IT Coating materials

(water- and weather-resistant, coatings contg. emulsion-polymd. acrylic fluoropolymers and acrylic siloxanes)

IT 99716-61-7P 163302-77-0P 163302-78-1P

RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM

ethoxvinylquar/  
F  
F  
BMA/HMA/BA/

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 6 - 3 2 2 3 1 3

(43) 【公開日】 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 1 1 月 2 2 日

(54) 【発明の名称】 水性塗料用組成物

(51) 【国際特許分類第 5 版】  
C09D143/04 PGL  
127/12 PFJ

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 4

【出願形態】 OL

【全頁数】 9

(21) 【出願番号】 特願平 5 - 1 1 0 5 8 1

(22) 【出願日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 5 月 1 2 日

(71) 【出願人】  
【識別番号】 0 0 0 0 0 0 9 4 1  
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

(72) 【発明者】  
【氏名】 安藤 直民  
【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町野添 3 丁目 1 3 0 - 1

(74) 【代理人】  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 蔦田 璋子 ( 外 2 名 )

(57) 【要約】  
【構成】 フルオロオレフィンおよびこれと共重合可能な他のビニル系単量体を乳化重合させて得られるフッ素含有

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □

(12) [Kind of Document] Published Unexamined Patent Application (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Laid-Open Patent HEI{SEI} 6 - 322313

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 6 year (1994) November 22 day

(54) [Title of Invention] Composition for water-based paint

(51) [International Patent Classification 5th Edition]  
C09D143/04 PGL  
127/12 PFJ

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 4

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 9

(21) [Application Number] Patent application Hei 5 - 110581

(22) [Application Date] Heisei 5 year (1993) May 12 day

(71) [Applicant]  
[Applicant Code] 000000941  
[Name] Kaneka Corporation  
[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nakanoshima 3 Chome 2- 4 number

(72) [Inventor]  
[Name] Ando Naotami  
[Address] Hyogo Prefecture Kako-gun Harima-cho Nozoe 3 Chome 130-1

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]  
[Patent Attorney]  
[Name] Tsutada Akiko ( 2 others )

(57) [Abstract]  
[Constitution] The fluoroolefin and this and the emulsion polymerization doing the copolymerizable other vinyl type

エマルション (A)、ならびに、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体およびこれと共重合可能な他のビニル系単量体を乳化重合させて得られるアルコキシシリル基含有エマルション (B) からなる水性塗料用組成物。

【効果】 本発明の水性塗料用組成物は、耐水性、耐久性、長期保存後の安定性、成膜性に優れている。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フルオロオレフィンおよびこれと共重合可能な他のビニル系単量体を乳化重合させて得られるフッ素含有エマルション (A)、ならびに、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体およびこれと共重合可能な他のビニル系単量体を乳化重合させて得られるアルコキシシリル基含有エマルション (B) からなる水性塗料用組成物。

【請求項 2】 フッ素含有エマルション (A) が、フルオロオレフィンを 10～70 重量%の範囲内で共重合させて得られるものであり、アルコキシシリル基含有エマルション (B) が、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体を 1～30 重量%の範囲内で共重合させて得られるものである請求項 1 に記載の水性塗料用組成物。

【請求項 3】 フッ素含有エマルション (A) およびアルコキシシリル基含有エマルション (B) のそれぞれが、ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体を 0.1～10 重量%の範囲内で共重合させて得られる請求項 1 または 2 に記載の水性塗料用組成物。

【請求項 4】 硬化剤を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の水性塗料用組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば建築内外装、自動車、家電用品、プラスチックなどに対する各種塗装、特に耐候性、耐久性の要求される塗装などに用いられる水性塗料用組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 近年、塗料

monomer, the fluorine containing emulsion (A) which you can obtain, and, the alkoxysilyl group-containing vinyl monomer and this and the emulsion polymerization doing the copolymerizable other vinyl type monomer, the composition for water-based paint which consists of the alkoxysilyl group-containing emulsion (B) which you can obtain.

[Effect(s)] The composition for water-based paint of this invention, the stability after the water resistance, the durability and the long term storage, is superior in the film forming behavior.

#### 【Claim(s)】

[Claim 1] The fluoroolefin and this and the emulsion polymerization doing the copolymerizable other vinyl type monomer, the fluorine containing emulsion (A) which you can obtain, and the alkoxysilyl group-containing vinyl monomer and this and the emulsion polymerization doing the copolymerizable other vinyl type monomer, the composition for water-based paint which consists of the alkoxysilyl group-containing emulsion (B) which you can obtain.

[Claim 2] The fluorine containing emulsion (A), the copolymerization doing the fluoroolefin inside the range of the 10 to 70 weight %, the it is something which is obtained. The alkoxysilyl group-containing emulsion (B), the copolymerization doing the alkoxysilyl group-containing vinyl monomer inside the range of the 1 to 30 weight %, the those which are obtained. In the Claim 1 which is the the composition for water-based paint which is stated.

[Claim 3] The fluorine containing emulsion (A) and each one of the alkoxysilyl group-containing emulsion (B), the copolymerization doing the hydrophilic vinyl monomer which possesses the polyoxyethylene chain inside the range of the 0.1 to 10 weight %, in the Claim 1 or the 2 which you can obtain the composition for water-based paint which is stated.

[Claim 4] In the any Claim 1 of the Claim 1 to 3 which designates that the hardener is included as feature the the composition for water-based paint which is stated.

#### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

[Field of Industrial Application] As for this invention, various painting for the for example construction interior and exterior decoration, the automobile, the household appliance goods and the plastic or the like, the especially weather resistance, it regards the composition for water-based paint which is used for the painting or the like where the durability is required.

##### 【0002】

[Prior Art Problems That Invention Seeks to Solve] Recently, it

や接着剤の分野において、公害対策あるいは省資源の観点より、有機溶剤を使用するものから、水溶性あるいは水分散性樹脂への転換が試みられている。

【0003】しかしながら、従来の水系塗料は、架橋性の官能基を持たないため、重合に使用する界面活性剤の影響を強く受け、形成された塗膜の耐候性、耐水性、耐汚染性が著しく悪くなり、溶剤系塗料に比べ塗膜物性が劣るという欠点を有していた。

【0004】そこで、フッ素含有エマルジョンあるいはアルコキシシリル基含有エマルジョンが提案されているが、耐水性は十分でなく、また、水で加水分解しやすいアルコキシシリル基の安定性は不十分であり、長期保存後の成膜性が低下するという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点について鋭意研究を重ねた結果、フッ素含有エマルジョンとアルコキシシリル基含有エマルジョンをブレンドすることにより、単独のエマルジョンに比べて飛躍的に耐水性、耐久性、長期保存後の成膜性などが改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、フルオロオレフィンおよびこれと共重合可能な他のビニル系単量体を乳化重合させて得られるフッ素含有エマルジョン（A）、ならびに、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体およびこれと共重合可能な他のビニル系単量体を乳化重合させて得られるアルコキシシリル基含有エマルジョン（B）からなる水性塗料用組成物である。

【0007】フッ素含有エマルジョン（A）の製造において用いられるフルオロオレフィンとは、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピレン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピレン、1, 1, 2-トリフルオロプロピレン、または3, 3, 3-トリフルオロプロピレンの如き純粋な意味でのフルオロオレフィンをはじめとして、さらには、クロロトリフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレンまたは1, 1-ジクロロ-2, 2-ジフルオロエチレンの如き、フッ素以外に他のハロゲン原子を有するものまでを包含した広義のフルオロオレフィンなどが挙げられる。ポリマー中のフッ素含有率は5%（重量%、以下同様）以上であることが好ましい。

has been tried in the field of the paint and the adhesive from the viewpoint of the pollution countermeasure or the resource conservation that from those which use the organic solvent conversion to the water solubility or the water-dispersible resin.

[0003] But, the conventional aqueous system paint, because it does not have the functional group of the cross-linking, receives the influence of the surfactant which is used for the polymerization strongly, the weather resistance of the paint film was formed, the water resistance and the stain resistance bad become considerable, it had possessed the deficiency that the paint film property is inferior in comparison with the solvent system paint.

[0004] Then, the fluorine containing emulsion or the alkoxysilyl group-containing emulsion is proposed, but as for the water resistance not to be a fully, in addition, the stability of the alkoxysilyl group which the hydrolysis it is easy to do is the insufficient with the water, there was a problem that the film forming behavior decreases after the long term storage.

[0005]

[Means to Solve the Problems] This inventors, discovered the fact that the film forming behavior or the like after the water resistance, the durability and the long term storage is improved rapidly by the blend doing the result, the fluorine containing emulsion and the alkoxysilyl group-containing emulsion which repeat the diligent research concerning the above-mentioned problem, in comparison with the emulsion alone reached the point of completing this invention.

[0006] Main invention of the namely, the fluoroolefin and this and the emulsion polymerization doing the copolymerizable other vinyl type monomer, the fluorine containing emulsion (A) which you can obtain, and the alkoxysilyl group-containing vinyl monomer and this and the copolymerizable other vinyl type monomer the emulsion polymerization doing, it is a composition for water-based paint which consists of the alkoxysilyl group-containing emulsion (B) which you can obtain.

[0007] Is used at the time of producing the fluorine containing emulsion (A) as for the fluoroolefin which, vinyl fluoride, In the pure sense like the vinylidene fluoride, the tetrafluoroethylene, the hexafluoropropylene, the 1,1,3,3,3-pentafluoropropylene, the 2,3,3,3-tetrafluoropropylene, the 1,1,2-trifluoropropylene or the 3,3,3-trifluoropropylene furthermore, the chlorotrifluoroethylene, the bromotrifluoroethylene, it seems the 1-chloro-1,2-difluoroethylene or the 1,1-dichloro-2,2-difluoroethylene like with the fluoroolefin as beginning, you can list the fluoroolefin or the like of the broad definition which includes to those which possess also the other halogen atom other than the fluorine. As for the fluorine content in the polymer it is desirable to be above the 5% (weight %, below the same).

【0008】この観点より、フルオロオレフィンの種類およびその共重合比率が選択されるべきであり、フルオロオレフィンを、全単量体中の10～70%となるように共重合せしめることが、耐水性、耐久性の点で特に好ましい。

[0008] From this viewpoint, the types and its copolymerization ratio of the fluoroolefin should select, in order the fluoroolefin, to become the 10 to 70 % in the total monomer, the copolymerization, especially it is desirable in the point of the water resistance and the durability.

【0009】フルオロオレフィンと共重合可能なビニル系単量体としては、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類や、ブチルビニルエステル、オクチルビニルエステルなどのビニルエステル類、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物などのビニル系化合物、エチルアリルエーテルなどのアリルエーテル類や、ブチルアリルエステルなどのアリルエステル類などのアリル化合物、アクリル酸ブチルなどのアクリロイル化合物、メタクリル酸エチルなどのメタクリロイル化合物などが例示される。特に、オレフィン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類が採用されている。

[0009] As the fluoroolefin and the copolymerizable vinyl type monomer, The olefins of the ethylene and the propylene or the like, the vinyl esters of the vinyl ethers and the butyl vinyl ester and the octyl vinyl ester or the like of the ethyl vinyl ether, the propyl vinyl ether, the butyl vinyl ether and the cyclohexyl vinyl ether or the like, the vinyl compound of the aromatic vinyl compound or the like of the styrene and the vinyl toluene or the like, the allyl ethers of the ethyl allyl ether or the like and the allyl compound of the allyl esters or the like of the butyl allyl ester or the like, the acryloyl compound of the butyl acrylate or the like, the methacryloyl compound or the like of the ethyl methacrylate or the like is illustrated. Especially, the olefins, the vinyl ethers, the vinyl esters, the allyl ethers and the allyl esters are adopted.

【0010】ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体をフッ素含有エマルジョン(A)中に共重合させることにより、エマルジョンの安定性を損なわずに機械的安定性を向上させることができる。また、他の親水性ビニル系単量体に比べ、混合するアルコキシシリル基含有エマルジョン(B)の安定性も良い。

*SOFTER TO IMPROVE MECHANICAL STABILITY.*

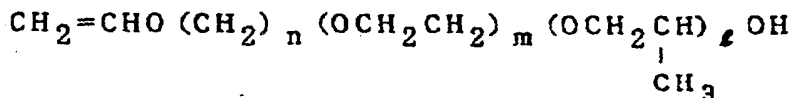
[0010] Without impairing the stability of the emulsion, the hydrophilic vinyl monomer which possesses the polyoxyethylene chain by the copolymerization doing in the fluorine containing emulsion (A), to improve it is possible the mechanical stability. In addition, also the stability of the alkoxysilyl group-containing emulsion (B) which is mixed in comparison with the other hydrophilic vinyl monomer is good.

【0011】ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体としては特に限定はないが、例えば、下記構造式のものを用いられる。

[0011] As the hydrophilic vinyl monomer which possesses the polyoxyethylene chain there is not especially limitation, but it can use things such as the for example and the below-mentioned structural formula.

【化1】

[Chemical Formula 1]



(式中、nは1～10、mは1～30、lは1～30をそれぞれ表わす。)

【0012】ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体の使用量は、0.1～10%が好ましい。0.1%未満だと機械的安定性、白エナメル光沢が低く、10%を超えると塗膜が軟らかくなり、汚れやすくなる。

[0012] As for the amount used of the hydrophilic vinyl monomer which possesses the polyoxyethylene chain, the 0.1 to 10 % is desirable. When it is under the 0.1 %, the mechanical stability and the brilliance of the white enamel becomes low, when it exceeds the 10 %, the paint film becomes soft and easy to get dirty.

【0013】乳化重合は公知の方法に従って行なわれる。すなわち、界面活性剤と開始剤を用いて行なわれる。

[0013] The emulsion polymerization is done following to the known method. It is done making use of the namely, surfactant and the initiator.

【0014】界面活性剤としては、特に限定はないが、例えば、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、イソオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩；Newcol-560SN、Newcol-560SF（以上、日本乳化剤（株）製）、エマルNC-35、レベノールWZ（以上、花王（株）製）のようなポリオキシエチレンニルフェニルエーテルサルフェート；Newcol-707SF、Newcol-707SN、Newcol-723SF、Newcol-740SFのようなポリオキシエチレンアリルエーテルサルフェート；Newcol-861SEのようなオクチルフェノキシエチルスルホネート；Newcol-1305SNのようなポリオキシエチレントリデシルエーテルサルフェート（以上、日本乳化剤（株）製）が挙げられる。

【0015】また、非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレン類；L-77、L-720、L-5410、L-7602、L-7607（以上、ユニオンカーバイド社製）などのシリコンを含む非イオン界面活性剤などが代表例として挙げられる。

【0016】界面活性剤として、1分子中に重合性二重結合を有する反応性界面活性剤を使用することも本発明を妨げるものではない。特に、分子内にポリオキシエチレン基を有する反応性界面活性剤を用いると耐水性が向上する。具体例として、アデカソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10N（以上、旭電化工業（株）製）、Antox-MS-60（日本乳化剤（株）製）、アクアロンRN-20、RN-30、RN-50、HS-10、HS-20、HS-1025（以上、第一工業製薬（株）製）が挙げられる。

【0017】これら界面活性剤は1種単独または2種以上併用して使用される。

【0018】なお、水溶性樹脂を併用して重合することも可能である。この方法を用いると、塗膜の耐水性が向上する。

【0019】開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムと酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットの組み合わせ、過酸化水素とアスコルビン酸の組み合わせ、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物と酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットなどの組み合わせなどが用いられる。また、触媒活性を安定的に得るために硫酸鉄などの2価の鉄イオンを含む化合物とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムのようなキレート剤を適宜併用してもよい。

EDTA  
+ K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
+ APS

【0014】As the surfactant, there is not especially limitation, but you can list for example, the sulfonic acid salt of the lauryl sodium sulfonate, the sodium dodecyl benzene sulfonate and the isooctyl sodium benzenesulfonate or the like; the Newcol-560SN and the Newcol-560SF (Above, Nippon Nyukazai Co., Ltd. make), the polyoxyethylene nonyl phenyl ether sulfate like the Emal NC-35 and the Levenol WZ (Above, Kao Corporation make); the polyoxyethylene allyl ether sulfate like the Newcol-707SF, the Newcol-707SN, the Newcol-723SF and the Newcol-740SF; the octyl phenoxy ethoxy ethyl sulfonate like the Newcol-861SE; the polyoxyethylene tridecyl ether sulfate (Above, Nippon Nyukazai Co., Ltd. make) like the Newcol-1305SN.

Si O (PEO)

【0015】In addition, the nonionic surfactant or the like which includes the silicon of the L-77, the L-720, the L-5410, the L-7602 and the L-7607 (Above, Union Carbide Co. make) or the like it is listed as the nonionic surfactant, the polyoxyethylene of the polyoxyethylene nonyl phenyl ether and the polyoxyethylene lauryl ether or the like; as the representative example.

【0016】As the surfactant, it is not something where also using the reactive surfactant which possesses the polymerizable double bond in the 1 molecule obstructs this invention. Especially, when the reactive surfactant which possesses the polyoxyethylene group in the intramolecular is used the water resistance improves. As the concrete example, you can list the Adeka soap NE-10, the NE-20, the NE-30, the NE-40 and the SE-10N (Above, Asahi Denka Kogyo KK make), the Antox-MS-60 (Nippon Nyukazai Co., Ltd. make), the Aquaron RN-20, the RN-30, the RN-50, the HS-10, the HS-20 and the HS-1025 (Above, Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make).

【0017】These surfactant are used the 1 kind alone or the 2 kinds or more jointly.

【0018】Also it is possible furthermore, jointly using the water soluble resin, the polymerization todo. When this method is used, the water resistance of the paint film improves.

【0019】As the initiator, it can use the combination or the like of the organic peroxide and the acidic sodium sulfite and the ronalit or the like of combination, the t-butyl hydroperoxide, the benzoyl peroxide, the cumene hydroperoxide and the p-menthane hydroperoxide or the like of combination, the hydrogen peroxide and the ascorbic acid of the potassium persulfate, the ammonium persulfate and the acidic sodium sulfite and the ronalit. In addition, in order to obtain the catalytic activity in the stable condition, it is possible appropriately to use the chelating agent like the compound and the disodium ethylenediamine tetraacetate jointly which include the bivalent iron ion of the iron sulfate or the like.

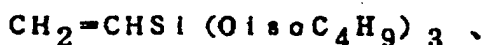
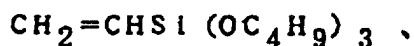
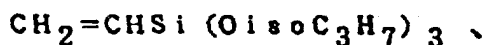
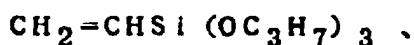
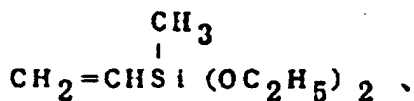
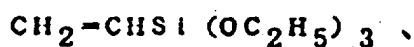
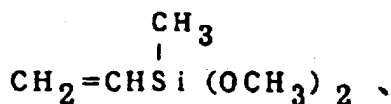
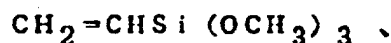
【0020】このような開始剤の使用量は、全モノマーの重量を基準として、0.01～10%が好ましく、さらに好ましくは0.05～5%である。

【0021】乳化重合は、通常は0～100℃、特に10～90℃程度で行なうのが好ましく、反応圧力は通常1～100kg/cm<sup>2</sup>、特に2～50kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0022】エマルション中の固形分濃度は、20～70%が好ましく、さらに好ましくは30～60%である。

【0023】アルコキシシリル基含有エマルション(B)の製造において用いられるアルコキシシリル基含有ビニル系単量体に限定はないが、具体例としては、

【化2】



[0020] As for the amount used of this kind of initiator, the 0.01 to 10 % is desirable with the weight of the total monomer as the reference, furthermore it is a preferably, 0.05 to 5 %.

[0021] As for the emulsion polymerization, usually it is desirable to do with the 0 to 100 °C and especially 10 to 90 °C extent, the reaction pressure usually the 1 to 100 kg/cm<sup>2</sup> and especially 2 to 50 kg/cm<sup>2</sup> extent is desirable.

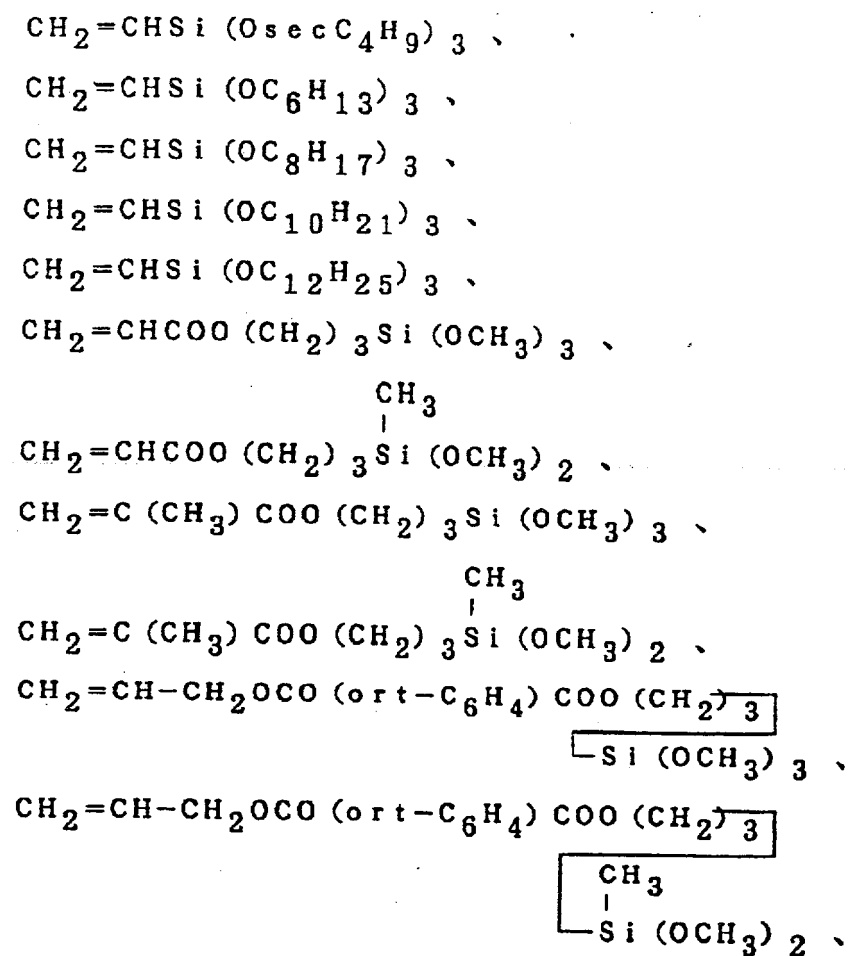
[0022] As for the solid component concentration in the emulsion, the 20 to 70 % is desirable, furthermore it is a preferably, 30 to 60 %.

[0023] There is not limitation in the alkoxysilyl group-containing vinyl monomer which is used at the time of producing the alkoxysilyl group-containing emulsion (B), but as the concrete example,

[Chemical Formula 2]

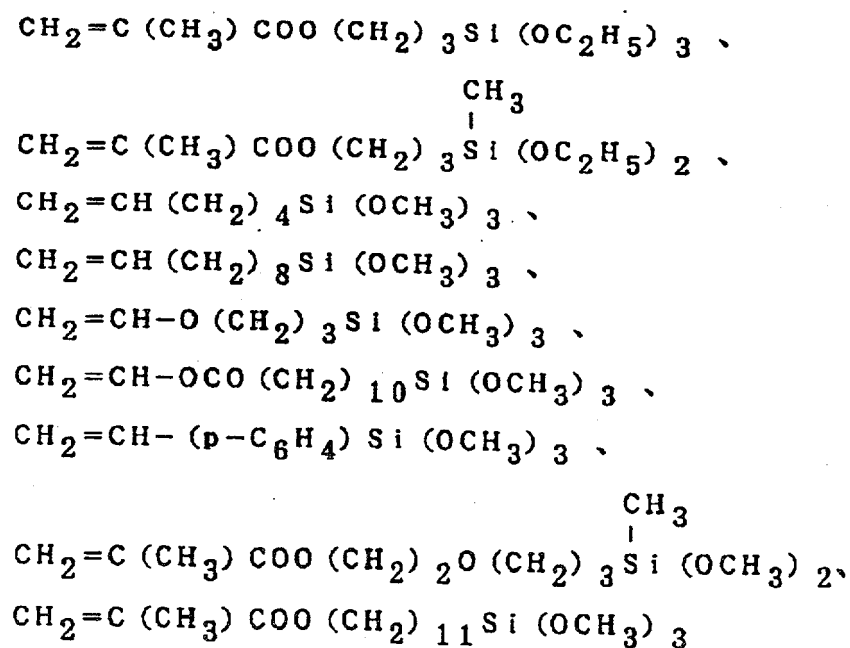
【化3】

[Chemical Formula 3]



【化4】

[Chemical Formula 4]





などが挙げられる。

【0024】これらのアルコキシシリル基含有ビニル系単量体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】アルコキシシリル基含有ビニル系単量体の共重合比率は、全単量体中の1～30%であるのが好ましく、さらに2～20%であるのが好ましい。アルコキシシリル基含有ビニル系単量体の量が、1%未満だと、耐水性、耐候性が劣る傾向が生じ、30%を超えると、エマルジョンの安定性が低下しやすくなる。

【0026】アルコキシシリル基含有ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体に限定はなく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート系単量体；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、 $\beta$ -（パーフルオロオクチル）エチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有ビニル系単量体；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などの重合可能な炭素-炭素二重結合を有する酸、あるいはそれらの塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）；無水マレイン酸などの酸無水物またはそれらと炭素数1～20の直鎖または分岐のアルコールとのハーフエステル；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基を有する(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリンあるいは、それらの塩酸、酢酸塩；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；(メタ)アクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系単量体；グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有ビニル系単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシスチレン、アロニクス5700（東亜合成化学(株)製）、Placel FA-1、Placel FA-4、Placel FM-1、Placel FM-4（以上、ダイセル化学(株)製）、HE-10、HE-20、HP-10、HP-20（以上、日本触媒化学

You can list.

[0024] These alkoxysilyl group-containing vinyl monomer may use the 1 kind with the alone and, it is possible to jointly use the 2 kinds or more.

[0025] As for the copolymerization ratio of the alkoxysilyl group-containing vinyl monomer, it is desirable to be a 1 to 30 % in the total monomer, furthermore it is desirable to be a 2 to 20 %. When the quantity of the alkoxysilyl group-containing vinyl monomer is under the 1 %, the tendency where the water resistance and the weather resistance are inferior occurs, when it exceeds the 30 %, the stability of the emulsion becomes easy to decrease.

[0026] There not to be limitation in the alkoxysilyl group-containing vinyl monomer and the copolymerizable other vinyl type monomer, you can list, for example, the methyl (meth) acrylate, the ethyl (meth) acrylate, the butyl (meth) acrylate, the isobutyl (meth) acrylate, the benzyl (meth) acrylate, the (meth) acrylate monomer of the cyclohexyl (meth) acrylate or the like; trifluoro ethyl (meth) acrylate, penta fluoro propyl (meth) acrylate, perfluoro cyclohexyl (meth) acrylate, fluorine containing vinyl type monomer of 2,2,3,3-tetrafluoro propyl methacrylate and  $\beta$ - (perfluoro octyl) ethyl (meth) acrylate or the like; aromatic hydrocarbon vinyl monomer of styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, chlorostyrene, 4-hydroxy styrene and vinyl toluene or the like; The  $\alpha$ , $\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid of the acrylic acid, the methacrylic acid, the maleic acid, the maleic anhydride, the itaconic acid, the anhydrous itaconic acid, the crotonic acid, the fumaric acid and the citraconic acid or the like, the acid or those salt which possesses the polymerizable carbon-carbon double bond of the styrene sulfonic acid and the vinyl sulfonic acid or the like (alkali metal salt, ammonium salt and amine salt or the like); acid anhydride of maleic anhydride or the like or those and linear chain of carbon number 1 to 20 or half ester of alcohol of branch; The dimethylamino ethyl (meth) acrylate, the dimethylamino propyl (meth) acrylate, possesses the amino group of the diethyl aminoethyl (meth) acrylate or the like the (meth) acrylate which; (meth) acrylamide,  $\alpha$ -ethyl (meth) acrylamide, N-butoxy methyl (meth) acrylamide, N,N-di methyl acrylamide, N-methyl acrylamide and acryloyl morpholine or, those hydrochloric acid, acetic acid salt; vinyl ester and allyl compound of vinyl acetate, vinyl propionate and diallyl phthalate or the like; nitrile group-containing vinyl monomer of (meth) acrylonitrile or the like; epoxy group-containing vinyl monomer of glycidyl (meth) acrylate or the like; 2-hydroxyethyl (meth) acrylate, 2-hydroxypropyl (meth) acrylate, 2-hydroxyethyl vinyl ether and N-methylol (meth) acrylamide, hydroxy styrene and Alonix 5700 (Toa Gosei Ltd. make), Placel FA-1, Placel FA-4, Placel FM-1 and Placel FM-4 (Above, Daicel Chemical Ltd. make), HE-10, HE-20, HP-10 and HP-20 (Above, Nippon Shokubai Co., Ltd. make), Blenmer PP series, Blenmer PEP series, Blenmer AP-400, Blenmer NKH-5050 and Blenmer GLM (Above, NOF

(株)製)、ブレンマーPPシリーズ、ブレンマーPEPシリーズ、ブレンマーAP-400、ブレンマーNKH-5050、ブレンマーGLM(以上、日本油脂(株)製)、水酸基含有ビニル系変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーなどの水酸基含有ビニル系単量体;(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸もしくはリン酸エステル類との縮合生成物になるビニル化合物あるいはウレタン結合とシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートなどのビニル化合物;東亜合成化学(株)製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5などの化合物、ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル系単量体、旭電化工業(株)製のLA87、LA82、LA22などの重合型光安定剤、重合型紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0027】これらの中でも、C<sub>4</sub>以上のアルキル基を有するアルキルメタクリレートおよびC<sub>4</sub>以上のシクロアルキル基を有するシクロアルキルメタクリレートを60%以上含むと、特に加水分解性シリル基の安定性は向上する。特に、n-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートが、耐候性、エマルジョン樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)調整の容易さ、価格の点で好ましい。

【0028】また、フッ素含有ビニル系単量体、シロキサン含有ビニル系単量体を使用することにより、撥水性が向上し、耐水性、耐久性が向上する。

【0029】それに加えて、例えば、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリアリルシアヌレートなどの重合性の不飽和結合を2つ以上有する単量体を使用することにより、生成するポリマーが架橋構造を有するものとなるようにすることも可能である。

【0030】ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体をアルコキシシリル基含有エマルジョン(B)中に共重合させることにより、アルコキシシリル基の安定性を低下させずに機械的安定性を向上させることができる。また、ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体を共重合したフッ素含有エマルジョン(A)と組合せることにより、他の親水性ビニル系単量体を用いるよりも、アルコキシシリル基の安定性は良く、長期保存後の成膜性の低下はなく、機械的安定性の良い水性塗料用組成物が得られる。

【0031】ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体に限定はないが、ポリオキシエチレン鎖を有する

Corporation make), hydroxy group-containing vinyl type monomer of hydroxy group-containing vinyl type modification hydroxyalkyl vinyl monomer or the like; Includes the hydroxyalkyl esters of the  $\alpha$ , $\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid of the hydroxyalkyl esters or the like of the (meth) acrylic acid and the vinyl compound or the urethane bond and the siloxane bond which become the condensation product of the phosphoric acid or the phosphoric acid esters the vinyl compound of the (meth) acrylate or the like which; The compound of the AS-6, the AN-6, the AA-6, the AB-6 and the AK-5 or the like which are a macromonomer of the Toa Gosei Ltd. make, the other vinyl type monomer of the vinyl methyl ether, the vinyl chloride, the vinylidene chloride, the chloroprene, the propylene, the butadiene, the N-vinyl imidazole and the vinyl sulfonic acid or the like, the LA87 of the Asahi Denka Kogyo KK make, the polymeric photostabilizer of the LA82 and the LA22 or the like, the polymeric ultraviolet light absorber or the like.

【0027】When the alkyl methacrylate which possesses the alkyl group above the C<sub>4</sub> and the cycloalkyl methacrylate which possesses the cycloalkyl group above the C<sub>4</sub> the 60% or higher are included, the stability of the especially hydrolyzable silyl group improves even among these. Especially, the n-butyl methacrylate and the cyclohexyl methacrylate, the ease of glass transition temperature (T<sub>g</sub>) adjustment of the weather resistance and the emulsion resin, are desirable in the point of the price.

【0028】In addition, the repellency improves by using the fluorine containing vinyl type monomer and the siloxane-containing vinyl monomer, the water resistance and the durability improves.

【0029】Also it is possible to try to become something which has the cross-linking structure where the polymer which is formed by using the monomer which the 2 or more, for example, it possesses the unsaturated bond of the polymerizability of the polyethylene glycol dimethacrylate, the ethyleneglycol diacrylate and the triallyl cyanurate or the like.

【0030】It is possible to improve the mechanical stability without decreasing the stability of the alkoxysilyl group by copolymerizing the hydrophilic vinyl monomer which possesses the polyoxyethylene chain in the alkoxysilyl group-containing emulsion (B). In addition, rather than using the other hydrophilic vinyl monomer, with fluorine containing emulsion (A) which is the hydrophilic vinyl monomer which possesses the copolymerized polyoxyethylene chain by unionizing, the stability of the alkoxysilyl group is good, does not decrease the film forming behavior after the long term storage, can obtain the composition for water-based paint where the mechanical stability is good.

【0031】There is not limitation in the hydrophilic vinyl monomer which possesses the polyoxyethylene chain but, The acrylic acid

アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが好ましく、具体例としては、ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350、PME-100、PME-200、PME-400、AE-350（以上、日本油脂（株）製）、MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RA-1120、RA-2614、RMA-564、RMA-568、RMA-1114、MPG130-MA（以上、日本乳化剤（株）製）などが挙げられる。

【0032】ポリオキシエチレン鎖のオキシエチレン単位は2～30が好ましい。2未満だとエマルジョンの機械的安定性、白エナメル光沢が劣り、30を超えると塗膜が軟らかくなり、汚れやすくなる。

【0033】ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体の使用量は、0.1～10%が好ましい。0.1%未満だと機械的安定性、白エナメルの光沢が低く、10%を超えると塗膜が軟らかくなり、汚れやすくなる。

【0034】次に、乳化重合体（エマルジョン）の製造について説明する。

【0035】乳化重合法としては、バッチ重合法、モノマー滴下重合法、乳化モノマー滴下重合法などの各種乳化重合法を適宜選択して採用することができるが、特に、製造時の安定性を確保する上で、モノマー滴下重合法、乳化モノマー滴下重合法が適している。

【0036】前記製法に用い得る界面活性剤として、ポリオキシエチレン鎖を有する陰イオン界面活性剤を用いることにより、加水分解性シリル基は安定化される。陰イオン界面活性剤の具体例としては、Newcol-560SN、Newcol-560SF（以上、日本乳化剤（株）製）、エマルNC-35、レベールWZ（以上、花王（株）製）のようなポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート；Newcol-707SF、Newcol-707SN、Newcol-723SF、Newcol-740SFのようなポリオキシエチレンアリルエーテルサルフェート；Newcol-861SEのようなオクチルフェノキシエチルスルホネート；Newcol-1305SNのようなポリオキシエチレントリデシルエーテルサルフェート（以上、日本乳化剤（株）製）が挙げられる。

【0037】特に、重合安定性、加水分解性シリル基の安定性の面で、ポリオキシエチレン鎖のオキシエチレン単位が1～50であることが好ましい。また、エマルジョンから得られる塗膜の耐水性の観点より、アンモニウム塩の陰イオン界面活性剤が好ましい。

ester or the methacrylic acid ester which possesses the polyoxyethylene chain is desirable, the Blenmer PE-90, the PE-200, the PE-350, the PME-100, the PME-200, the PME-400 and the AE-350 (Above, NOF Corporation make), can list the MA-30, the MA-50, the MA-100, the MA-150, the RA-1120, the RA-2614, the RMA-564, the RMA-568, the RMA-1114 and the MPG130-MA (Above, Nippon Nyukazai Co., Ltd. make) or the like as the concrete example.

[0032] The oxyethylene unit of the polyoxyethylene chain the 2 to 30 is desirable. When it is under 2, the mechanical stability of the emulsion and the white enamel brilliance deteriorate, when exceeding 30 the paint film becomes soft and becomes easy to get dirty.

[0033] As for the amount used of the hydrophilic vinyl monomer which possesses the polyoxyethylene chain, the 0.1 to 10 % is desirable. When it is under the 0.1 %, the mechanical stability and the brilliance of the white enamel becomes low, when it exceeds the 10 %, the paint film becomes soft and easy to get dirty.

[0034] Next, you explain concerning the production of the emulsion polymer ( emulsion ).

[0035] As the emulsion polymerization method, selecting various emulsion polymerization method of the batch polymerization method, the monomer-drip polymerization method and the emulsified monomer-drip polymerization method or the like appropriately, it can adopt. Especially, when guaranteeing the stability when producing, the monomer-drip polymerization method and the emulsified monomer-drip polymerization method are suitable.

[0036] The hydrolyzable silyl group is stabilized by using the anionic surfactant which possesses the polyoxyethylene chain as the surfactant which it can use for the aforementioned production method. As the concrete example of the anionic surfactant, you can list the Newcol-560SN and the Newcol-560SF (Above, Nippon Nyukazai Co., Ltd. make), the polyoxyethylene nonyl phenyl ether sulfate like the Emal NC-35 and the Leveil WZ (Above, Kao Corporation make); the polyoxyethylene allyl ether sulfate like the Newcol-707SF, the Newcol-707SN, the Newcol-723SF and the Newcol-740SF; the octyl phenoxy ethoxy ethyl sulfonate like the Newcol-861SE; the polyoxyethylene tridecyl ether sulfate (Above, Nippon Nyukazai Co., Ltd. make) like the Newcol-1305SN.

[0037] Especially, in the aspect of the stability of the polymerization stability and the hydrolyzable silyl group, it is desirable for the oxyethylene unit of the polyoxyethylene chain to be the 1 to 50. In addition, the anionic surfactant of the ammonium salt is more desirable than the viewpoint of the water resistance of the paint film which is obtained from the emulsion.

【0038】ポリオキシエチレン鎖を有する陰イオン界面活性剤は、他のイオン界面活性剤あるいは非イオン界面活性剤と併用することが可能である。

【0039】他のイオン界面活性剤としては、特に限定はないが、例えば、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、イソオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩などが挙げられる。

【0040】また、非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレン類；L-77、L-720、L-5410、L-7602、L-7607（以上、ユニオンカーバイド社製）などのシリコンを含む非イオン界面活性剤などが代表例として挙げられる。

【0041】界面活性剤として、1分子中に重合性二重結合を有する反応性界面活性剤を使用することも本発明を妨げるものではない。特に、分子内にポリオキシエチレン基を有する反応性界面活性剤を用いると耐水性が向上する。具体例として、アデカソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10N（以上、旭電化工業（株）製）、Antox-MS-60（日本乳化剤（株）製）、アクアロンRN-20、RN-30、RN-50、HS-10、HS-20、HS-1025（以上、第一工業製薬（株）製）が挙げられる。

【0042】ポリオキシエチレン鎖を有する陰イオン界面活性剤の使用量は、全モノマーの重量を基準として0.01～20%、好ましくは0.05～10%である。0.01%未満だと重合が不安定となり、20%を超えると耐水性が低下する。

【0043】なお、水溶性樹脂を併用して重合することも可能である。この方法を用いると、塗膜の耐水性が向上する。水溶性樹脂にアルコキシシリル基を導入することにより、より耐水性を高めることができる。

【0044】重合をより安定に行なうためには、レドックス系触媒を用いて70℃以下の温度、好ましくは40～65℃の温度で行なう。また、シリル基安定化のために、重合中のpHを調整することが好ましく、pH5～8、さらに好ましくはpH6～7に調整される。

【0045】前記レドックス系触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムと酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットの組み合わせ、過酸化水素とアスコルビン酸の組み合わせ、t-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイ

[0038] As for the anionic surfactant which possesses the polyoxyethylene chain, it is possible to jointly use with the other ion surfactant or the nonionic surfactant.

[0039] As the other ion surfactant, there is not especially limitation, but you can list the sulfonic acid salt or the like of the for example, the lauryl sodium sulfonate, the sodium dodecyl benzene sulfonate and the isooctyl sodium benzenesulfonate or the like.

[0040] In addition, the nonionic surfactant or the like which includes the silicon of the L-77, the L-720, the L-5410, the L-7602 and the L-7607 (Above, Union Carbide Co. make) or the like it is listed as the nonionic surfactant, the polyoxyethylene of the polyoxyethylene nonyl phenyl ether and the polyoxyethylene lauryl ether or the like; as the representative example.

[0041] As the surfactant, it is not something where also using the reactive surfactant which possesses the polymerizable double bond in the 1 molecule obstructs this invention. Especially, when the reactive surfactant which possesses the polyoxyethylene group in the intramolecular is used the water resistance improves. As the concrete example, you can list the Adeka soap NE-10, the NE-20, the NE-30, the NE-40 and the SE-10N (Above, Asahi Denka Kogyo KK make), the Antox-MS-60 (Nippon Nyukazai Co., Ltd. make), the Aquaron RN-20, the RN-30, the RN-50, the HS-10, the HS-20 and the HS-1025 (Above, Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make).

[0042] The amount used of the anionic surfactant which possesses the polyoxyethylene chain, is the 0.01 to 20 % and the preferably, 0.05 to 10 % with the weight of the total monomer as the reference. When it is under the 0.01 %, the polymerization becomes the unstable, when it exceeds the 20 %, the water resistance decreases.

[0043] Also it is possible furthermore, jointly using the water soluble resin, the polymerization too. When this method is used, the water resistance of the paint film improves. It is possible to increase the water resistance by introducing the alkoxysilyl group into the water soluble resin.

[0044] In order to do from the polymerization in stability, the temperature of the 70 °C or below, it does with the temperature of the preferably, 40 to 65 °C making use of the redox system catalyst. In addition, it is desirable, the pH5 to 8, furthermore is adjusted the preferably, pH6 to 7 to adjust the pH in the polymerization because of the silyl group stabilization.

[0045] As the aforementioned redox system catalyst, combination of the potassium persulfate, the ammonium persulfate and the acidic sodium sulfite and the rongalit. It can use the combination of hydrogen peroxide and ascorbic acid,

ルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、 $p$ -メンタンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物と酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットなどの組み合わせなどが用いられる。特に、有機過酸化物と還元剤の組み合わせが、安定に重合を行なえるという点から好ましい。また、触媒活性を安定的に得るために硫酸鉄などの2価の鉄イオンを含む化合物とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムのようなキレート剤を適宜併用してもよい。

【0046】このようなレドックス系触媒（開始剤）の使用量は、全モノマーの重量を基準として、0.01～10%が好ましく、さらに好ましくは0.05～5%である。

【0047】本発明におけるエマルション中の固形分濃度は、20～70%が好ましく、さらに好ましくは30～60%である。固形分濃度が70%を超えると、系の粘度が著しく上昇するために重合反応に伴う発熱を除去することが困難になったり、重合機からの取り出しに長時間を要するなどの不都合を生じる。また、固形分濃度が20%未満の場合、重合操作の面では何ら問題は生じないものの、1回の重合操作によって生じる樹脂の量が少なく、経済面から考えた場合、著しく不利となり、また、20%未満の濃度では、塗膜の膜厚が薄くなってしまい、性能劣化を起したり、塗装作業性の点で不利となるなどの用途上の問題が生じる。

【0048】また、エマルションは、平均粒子径が0.02～0.7 $\mu$ m程度の超微粒子より構成されており、その結果として優れた被膜形成能を有している。

【0049】フッ素含有エマルション（A）とアルコキシシリル基含有エマルション（B）の混合割合（A/B、重量比）は、樹脂固形分として10/90～90/10の範囲が好ましい。前記割合を外れると、耐水性、長期保存安定性などが低下し、混合することによる相乗効果が得られない。

【0050】なお、本発明の組成物を塗装する際に硬化剤を添加することにより、架橋が促進される。硬化剤としては、有機金属化合物、酸性触媒、塩基性触媒が使用される。特に、有機アルミニウム化合物あるいは有機スズ化合物が硬化活性の点で好ましく、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、ジブチルスズジ

combination or the like of the organic peroxide and the acidic sodium sulfite and the ronalit or the like of the  $t$ -butyl hydroperoxide, the benzoyl peroxide, the cumene hydroperoxide and the  $p$ -menthane hydroperoxide or the like. Especially, it is desirable from the point that combination of the organic peroxide and the reducing agent, can do the polymerization in stability. In addition, it is possible to jointly use the chelating agent like the compound and the disodium ethylenediamine tetraacetate which include the bivalent iron ion of the iron sulfate or the like appropriately in order to obtain the catalytic activity in the stable condition.

[0046] As for the amount used of this kind of redox system catalyst (initiator), the 0.01 to 10 % is desirable with the weight of the total monomer as the reference, furthermore it is a preferably, 0.05 to 5 %.

[0047] As for the solid component concentration in the emulsion in this invention, the 20 to 70 % is desirable, furthermore preferably 30 to 60 %. When the solid component concentration exceeds the 70 %, because the viscosity of system increases considerably, inconvenience of the removal of the heat emission which accompanies the polymerization reaction which becomes difficult, requiring the long time in the removal from the polymerizer, or the like is caused. In addition, when the solid component concentration is under the 20 %, in the aspect of the polymerization operation as for the what problem although it does not occur, the quantity of the resin which it occurs due to the polymerization operation of the 1 time decreases, when you thought from the economic page, with disadvantageous considerably. In addition, with the concentration under the 20 %, the film thickness of the paint film becomes thin, the problem on the application or the like which causes the performance deterioration, becomes disadvantageous in the point of the painting workability occurs.

[0048] In addition, it has possessed the coating forming ability, where as for the emulsion, the average particle diameter is formed from the ultrafine particle of the 0.02 to 0.7  $\mu$ m extent, is superior as the result.

[0049] The fluorine containing emulsion (A) with, as for the mixture fraction (A/B and weight ratio) of the alkoxysilyl group-containing emulsion (B), the range of the 10/90 to 90/10 is desirable as the resin solid component. When it comes off, the water resistance and the long term storage stability or the like decrease, the aforementioned fraction the synergistic effect due to mixing can not obtain.

[0050] Furthermore, the crosslink is promoted by adding the hardener to the occasion where the painting it does the composition of this invention. As the hardener, the organometallic compound, the acid catalyst and the basic catalyst are used. Especially, the organo-aluminum compound or the organotin compound is desirable in the point of the hardening activity, the organotin compound of, for example, you can list

アセテート、ジブチルスズジメトキサイド、トリブチルスズサルファイト、ジブチルスズチオグリコレート、オクチル酸スズなどの有機スズ化合物；アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどの有機アルミニウム化合物などが挙げられる。

【0051】これら有機金属化合物は、予めアルキルエーテル型を主体とした乳化剤で乳化して使用時に添加することにより、硬化活性、保存安定性に優れる。使用量は、有機金属化合物として、アルコキシシリル基含有エマルションの固形分100部（重量部、以下同様）に対して0.01～10部配合することが好ましく、特に、0.1～5部配合することがさらに好ましい。0.01部未満では硬化活性が低く、10部を超えると耐水性が低下する。

【0052】得られた硬化性組成物に、必要に応じて、通常塗料に用いられる顔料（二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カオリンなどの白色顔料、カーボン、ベンガラ、シアニブルーなどの有色系顔料）や造膜剤、コロイダルシリカ、可塑剤、溶剤、分散剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、紫外線吸収剤などの通常の塗料用成分として使用される添加剤を混合して使用することもさしつかえない。

【0053】また、架橋剤として、メラミン樹脂、イソシアネート化合物を添加し、速硬化性を出すことも可能である。

【0054】本発明の組成物は、例えば建築内外装用、補修用、メタリックコート上のクリアーなどの自動車用、アルミニウム、ステンレスなどの金属直塗用、スレート、コンクリート、瓦、モルタル、石膏ボード、石綿スレート、アスベストボード、プレキャストコンクリート、軽量気泡コンクリート、珪酸カルシウム板、タイル、レンガなどの窯業系直塗用、ガラス用、石材用の塗料あるいは上面処理剤として用いられる。また、接着剤や粘着剤としても使用可能である。

【0055】また、市販されている水系の塗料ともブレンドすることが可能であり、例えば、アクリル系塗料、アクリルメラミン系塗料のような熱硬化アクリル塗料、アルキッド塗料、エポキシ系塗料、フッ素樹脂塗料とブレンドし、これら塗料の耐候性、耐酸性、耐溶剤性を向上させることができる。

the dibutyl tin laurate, the dibutyl tin di maleate, the dioctyl tin laurate, the dioctyl tin di maleate, the dibutyl tin diacetate, the dibutyl tin di methoxide, the tributyl tin sulfite, the dibutyl tin thioglycolate and the tin octoate or the like; the aluminum isopropionate and the aluminum tris (ethyl aceto acetate), the aluminum tris (acetoacetate), the organo-aluminum compound or the like of the ethyl aceto acetate aluminum diisopropylate or the like.

【0051】These organometallic compound, beforehand the emulsification doing with the emulsifier which designates the alkyl ether type as the main component, are superior in the hardening activity and the storage stability by adding to the use time. It is desirable as the organometallic compound, vis-a-vis the solid component 100 parts (parts by weight, below similarity) of the alkoxysilyl group-containing emulsion as for the amount used, the 0.01 to 10 part to combine, especially, the 0.1 to 5 part furthermore it is desirable to combine. When under the 0.01 part the hardening activity is low, exceeds the 10 part the water resistance decreases.

【0052】In the hardenable composition which is obtained, mixing the additive which is used the pigment which usually is used for the paint according to need, (white pigment of titanium dioxide, calcium carbonate, barium carbonate and kaolin or the like, colored pigment of carbon, ferric oxide and cyanine blue or the like) and as the component for the conventional paint of the making film agent, the colloidal silica, the plasticizer, the solvent, the dispersant, the viscosity increasing agent, the defoaming agent, the antiseptic and the ultraviolet absorber or the like using there is not an inconvenience.

【0053】In addition, also it is possible to add the melamine resin and the isocyanate compound as the crosslinking agent, to put out the rapid hardening property.

【0054】As for composition of this invention, for example construction interior and exterior decoration, It is used the for automobile of the clear or the like on the supplementation and the metallic coating, the for metal direct coating of the aluminum and the stainless steel or the like, the for refractory direct coating of the slate, the concrete, the tile, the mortar, the gypsum board, the rock wool slate, the asbestos board, the precast concrete, the light-weight foamed concrete, the silicic acid calcium plate, the tile and the brick or the like, as the paint or the top surface treatment agent for the glass and the stone. In addition, it is usable as the adhesive and the sticking agent.

【0055】In addition, the thermosetting acrylic paint, the alkyd paint, the epoxy paint, the fluorocarbon resin paint and the blend where also the paint of the aqueous system which is marketed the blend doing is possible, like the for example, it does the acrylic paint and the acrylic melamine paint, the weather resistance of these paint, it is possible to improve the

[0056]

[実施例] 以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

## [0057] 合成例1 (フッ素含有エマルジョンの合成)

攪拌機付オートクレーブに、エチルビニルエーテル35部、ヒドロキシブチルビニルエーテル2部、ポリオキシエチレン鎖を有する単量体 $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ を7部、脱イオン水120部、パーフルオロオクタニックアシッドアンモニウム塩0.5部、炭酸カリウム0.5部、亜硫酸水素ナトリウム0.03部および過硫酸アンモニウム0.14部を仕込み、窒素ガスでバブリングを1時間行ない、その後にクロロトリフルオロエチレン56部を仕込み、35℃で10時間反応を行ない、脱イオン水で固形分濃度が40%となるように調整し、フッ素含有エマルジョンA-1を得た。

## [0058] 合成例2、3 (アルコキシシリル基含有エマルジョンの合成)

攪拌機、遠流冷却器、窒素ガス導入管および滴下ロートを取り付けた反応装置に、初期仕込みとして、脱イオン水40部、ロンガリット0.35部、表1に示す界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1.0部、酢酸アンモニウム0.5部、t-ブチルハイドロパーオキサイド0.2部および表1に示す組成のモノマー乳化液158部中の20部を仕込んだ。次に、窒素ガスを導入しつつ、50℃に昇温し、1時間加熱後、t-ブチルハイドロパーオキサイド0.5部と前記したモノマー乳化液における残りの138部との混合物を3時間かけて滴下した。その後、1時間後重合して、脱イオン水を用いて固形分濃度が40%となるように調整し、アルコキシシリル基含有エマルジョンB-1、B-2を得た。

[0059]

acid resistance and the solvent resistance.

[0056]

[Working Example(s)] The below and this invention are explained on the basis of the Working Example, but this invention is not something which is limited with this.

## [0057] synthesis example 1 (Synthesis of fluorine containing emulsion)

In the stirrer equipped autoclave, the monomer  $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$  which possesses the ethyl vinyl ether 35 part, the hydroxybutyl vinyl ether 2 part and the polyoxyethylene chain to insert the 7 part, the deionized water 120 part, the ammonium perfluorooctanoate 0.5 part, the potassium carbonate 0.5 part, the sodium hydrogen sulfite 0.03 part and the ammonium persulfate 0.14 part, with the nitrogen gas the bubbling the 1 hour action. After that you inserted the chlorotrifluoro ethylene 56 part, reacted 10 hour with the 35℃, in order for the solid component concentration to become the 40% with the deionized water, you adjusted, obtained the fluorine containing emulsion A-1.

## [0058] synthesis example 2 and 3 (Synthesis of alkoxysilyl group-containing emulsion)

In the reactor which installs the stirrer, the circulating cooler, the nitrogen gas inlet tube and the dropping funnel, as the initial stage addition, the deionized water 40 part, the rongalit 0.35 part, and the 20 part in the monomer emulsion 158 part of the composition which is shown in the Table 1, which in the surfactant, the polyoxyethylene nonyl phenyl ether 1.0 part, the ammonium acetate 0.5 part, the t-butyl hydroperoxide 0.2 part, and the which are shown in the Table 1 was inserted. While next, introducing the nitrogen gas, it heated to the 50℃, after the 1 hour heating, the t-butyl hydroperoxide 0.5 part and before the remaining 138 part in the monomer emulsion which was inscribed the 3 hours applying the mixture, it dripped. After that, the polymerization after the 1 hour, in order for the solid component concentration to become the 40% making use of the deionized water, you adjusted, obtained the alkoxysilyl group-containing emulsion B-1 and the B-2.

[0059]

【表 1】

[Table 1]

		合成例 2 (B-1)	合成例 3 (B-2)
初期仕込み 活性剤 (部)	ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0.9	—
	Newcol-560SN *1	—	0.9
モノマー 乳化液の 組成 (部)	ブチルメタクリレート	50	60
	メチルメタクリレート	20	20
	ブチルアクリレート	25	13
	γ-メタクリロキシプロピルトリメチルシリラン	5	5
	MA-50 *2	—	2
	脱イオン水	55	55
	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	2	2
	Newcol-560SN *1	1.0	—
	ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	—	1.0

\*1 ポリオキシエチレン鎖を有する陰イオン界面活性剤 (日本乳化剤 (株) 製)

\*2 ポリオキシエチレン鎖を有するメタクリル酸エステル (日本乳化剤 (株) 製)

#### 【0060】実施例1～4、比較例1、2

得られたエマルションを表2に示した割合で混合し、以下に示す試験を行なった。表2に試験結果をあわせて示した。

#### [0060] Working Example 1 to 4, Comparative Example 1 and 2

It mixed with the fraction which shows the emulsion which is obtained in the Table 2 the below it did the test which is shown. The test result was shown together in the Table 2.

#### 【0061】長期保存安定性 (外観性)

エマルションを50℃で1ヶ月保存し、液の状態 (外観性) を目視により観察した。

#### [0061] (i) long term storage stability (external appearance)

The emulsion the 1 month was retained with the 50 °C, the state (external appearance) of the liquid was observed with visual inspection.

#### 【0062】長期保存安定性 (5℃成膜性)

50℃で1ヶ月保存した各エマルションの固形分100部に対して、10部のCS12 (チッソ (株) 製の成膜助剤) を添加し、5℃で1晩放置し、ガラス板上に塗布し、塗布したガラス板を5℃で1晩置き、表面状態を観察した。異常なしを○、部分的にワレの発生したものを△、全面にワレの発生したものを×とした。

#### [0062] (ii) long term storage stability (5 °C film forming behavior)

It added the CS12 (film formation auxiliary agent of Chisso Ltd. make) of the 10 part the 1 month vis-a-vis the solid component 100 parts of each emulsion which is retained with the 50 °C, the overnight left with the 5 °C, the coating did on the glass sheet, the overnight it put in place the glass sheet which the coating is done with the 5 °C, observed the surface state. Those with no abnormality was designated as the ○, with the partially crack was designated as the △, those where the crack occurs in the entire surface were designated as the X.

#### 【0063】機械的安定性

JIS K 6392に従い、マーロン試験機を用いて、荷重15kgで5分間試験を行なった。試験後の凝集物量を秤り、仕込みエマルション中の固形分量に対する割合 (ppm) で示した。

#### [0063] (iii) mechanical stability

In accordance with the JIS K 6392, making use of the Marron tester, the 5 min test was done with the load 15 kg. The agglomerate amount after the test was shown with the fraction (ppm) for the solids content in the balance and the added



## 【0064】耐水性

エマルジョンの固形分100部に対してジブチルスズジラウレートと2部添加混合し、これをポリエチレンシートに塗布した。常温で10日間乾燥させた後に、常温で水に1日浸漬し、増加重量を浸漬前のフィルムの重量に対する割合(%)で示した。

emulsion.

## [0064] (iv) water resistance

The 2 part adding and mixing it did the dibutyl tin laurate vis-a-vis the solid component 100 parts of the emulsion, the coating did this in the polyethylene sheet. With the ambient temperature the 10 day after drying, with the ambient temperature the 1 day immersion it didn't in the water, it showed the increased weight with the fraction (%) for the weight of the film before the immersion.

## 【0065】

## [0065]

【表2】

[Table 2]

			実 施 例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
フッ素含有 エマルジョン (部)	A - 1		—	50	70	30	—	—
	市販品(40%)*1		50	—	—	—	100	—
アルコキシシリ ル基含有エマル ジョン (部)	B - 1		50	—	30	—	—	100
	B - 2		—	50	—	70	—	—
評 価	長期 保存 安定性	外 観 性	変化 なし	変化 なし	変化 なし	変化 なし	変化 なし	変化 なし
		5℃成膜性	○	○	○	○	△	×
価	機械的安定性(ppm)		120	45	80	60	700	1600
	耐水性(%)		6	8	10	7	25	15

\*1 フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合タイプ

## 【0066】

## [0066]

【発明の効果】本発明の水性塗料用組成物は、耐水性、耐久性、長期保存後の安定性、成膜性に優れている。

[Effects of the Invention] The composition for water-based paint of this invention, the stability after the water resistance, the durability and the long term storage, is superior in the film forming behavior.